

CM 2596 M

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Juni 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/41716 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12096

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. Dezember 2000 (01.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 59 318.3 9. Dezember 1999 (09.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David  
[GB/DE]; Am Eichelkamp 223, 40723 Hilden (DE).  
HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113,  
40595 Düsseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE];  
Wuppertalstrasse 84b, 51381 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,  
HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, VN.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

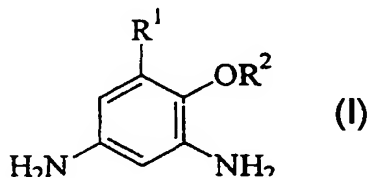
Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: NEW COLOURING COMBINATION

(54) Bezeichnung: NEUE FARBSTOFFKOMBINATION



(57) Abstract: The invention relates to oxidative colouring agents for colouring keratin fibres, in particular human hair, which contain, in a medium suitable for colouring, (a) at least one m-phenylenediamine derivative of formula (I) as coupling component, where R<sup>1</sup> = a branched or unbranched C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub>-alkyl group and R<sup>2</sup> = a branched or unbranched C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub> alkyl group or a phenyl group, optionally substituted by one or several C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkyl group(s) or, by one or several halogen atom(s), or a physiologically acceptable salt thereof; (b) at least one developing component selected from 4-amino-2-((diethylamino)methyl)phenol, 2-chloro-4-aminophenol, 2,6-dichloro-4-aminophenol, 4-amino-3-methylphenol, 1-(2'-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzene, 1,10-bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecane, bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methane, 2-aminomethyl-4-aminophenol, N,N'-bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptane, 1,3-bis-(N-(2-hydroxyethyl)-N-(4-aminophenylamino))-2-propanol, N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamine, 4,5-diamino-1-(β-hydroxyethyl)-pyrazole and o-aminophenol. According to the invention, the disclosed agents are characterised by the excellent colouring properties thereof.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, die in einem zum Färben geeigneten Medium (a) als Kupplerkomponente mindestens ein m-Phenylenlindiamin-Derivat der Formel (I), worin R<sup>1</sup> steht für einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylrest und R<sup>2</sup> steht für einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylrest oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe(n) oder durch ein oder mehrere Halogenatom(e) substituiert sein kann, oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze, und (b) mindestens eine Entwicklerkomponente, ausgewählt aus 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol, 2-Chlor-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,3-Bis-(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenlindiamin, 4,5-Diamino-1-(β-hydroxyethyl)-pyrazol und o-Aminophenol enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich insbesondere durch ihre hervorragenden färberischen Eigenschaften aus.

WO 01/41716 A2



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

### **„Neue Farbstoffkombination“**

Die vorliegende Erfindung betrifft Färbemittel, die spezielle Kuppler-Entwicklerkombinationen enthalten, sowie die Verwendung dieser Mittel zum Färben von Keratinfasern.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehrerer Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte sollen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Schließlich sollen sie - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

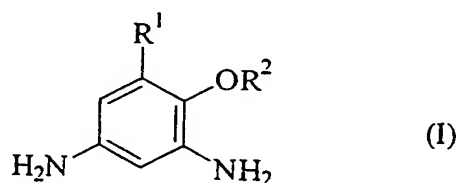
Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet.

Allein mit einer Entwicklerkomponente oder einer speziellen Kuppler/Entwicklerkombination gelingt es in der Regel nicht, eine auf dem Haar natürlich wirkende Farbnuance zu erhalten. In der Praxis werden daher üblicherweise Kombinationen verschiedener Entwickler- und/oder Kupplerkomponenten eingesetzt. Die durch die Farbstoffkombinationen erzielbaren Färbungen sollen beständig sein gegen Licht, Wärme, Schweiß, Reibung und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z.B. Dauerwellenflüssigkeiten. Weiterhin soll die erzielte Färbung, beispielsweise durch Blondierung, leicht wieder aus dem Haar entfernt werden können, falls sie doch nicht den individuellen Wünschen der einzelnen Person entspricht und rückgängig gemacht werden soll. Es besteht daher die Aufgabe, neue Entwickler-Kupplerkombinationen zu entwickeln, mit denen sich ausdrucksvolle Farbtöne über das gesamte für Haarfärbemittel relevante Spektrum von gelb, rot, braun bis schwarz erzielen lassen und die auch in toxikologischer Hinsicht ein Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik sind.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Haarfärbemittel, die spezielle Derivate des m-Phenylendiamins in Kombination mit bestimmten Entwicklerkomponenten enthalten, die an Haarfärbemittel gestellten Anforderungen in einem hohen Maße erfüllen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum Färben keratinischer Fasern, die in einem zum Färben geeigneten Medium

(a) als Kupplerkomponente mindestens ein m-Phenylendiamin-Derivat der Formel (I)



worin  $R^1$  steht für einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylrest und  $R^2$  steht für einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylrest oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe(n) oder durch ein oder mehrere Halogenatom(e) substituiert sein kann, oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze, und

(b) mindestens eine Entwicklerkomponente, ausgewählt aus 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol, 2-Chlor-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,3-Bis-(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol und o-Aminophenol enthalten.

Unter keratinischen Fasern sind erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Färbemittel in erster Linie zum Färben von keratinischen Fasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auf anderen Gebieten nichts entgegen.

Beispiele für die als Substituenten in den Verbindungen der Formel (I) genannten, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylgruppen. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind besonders bevorzugt. Physiologisch verträglichen Salze sind erfindungsgemäß insbesondere Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE-26 28 999 werden Verbindungen der Formel (I) bereits als Oxidationsfarbstoffvorprodukte erwähnt. Dieser Schrift sind aber keinerlei Hinweise auf die hervorragenden färberischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Oxidationsfarbstoffvorproduktkombinationen zu entnehmen.

Die mit diesen Farbstoffkombinationen erzielbaren Färbungen erweitern das Nuancenspektrum des Standes der Technik, insbesondere im Bereich der roten Nuancen. Durch die gleichmäßige Einfärbung unterschiedlich stark geschädigter Haare und die hervorragende Waschbeständigkeit der Färbungen mit den erfindungsgemäßen Farbstoffkombinationen kann ein weiterer, dem Fachmann bekannter Mangel des Standes der Technik überwunden werden.

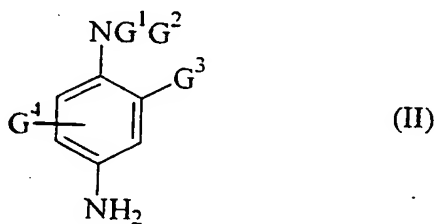
Eine erfindungsgemäß bevorzugte Verbindung der Formel (I) ist 1-Methyl-2-methoxy-3,5-diaminobenzol oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Färbemittel, die als Entwicklerkomponente (b) 4-Amino-3-methylphenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,3-Bis-(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4,5-Diamino-1-(β-hydroxyethyl)-pyrazol und/oder o-Aminophenol enthalten.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Färbemittel, die als Entwicklerkomponente (b) Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,3-Bis-(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol und/oder 4,5-Diamino-1-(β-hydroxyethyl)-pyrazol enthalten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel eine oder mehrere weitere Entwicklerkomponenten zur Nuancierung enthalten.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als weitere Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (II)



wobei

- G¹ steht für ein Wasserstoffatom, ein C₁- bis C₄-Alkylradikal, ein C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylradikal, ein C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylradikal, ein (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylradikal, ein 4'-Aminophenylradikal oder ein C₁- bis C₄-

Alkylradikal, das mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;

-  $G^2$  steht für ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal oder ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, das mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;

-  $G^3$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom, Jod- oder Fluoratom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkoxyradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Acetylaminoalkoxyradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Mesylaminoalkoxyradikal oder ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Carbamoylaminoalkoxyradikal;

-  $G^4$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal oder

- wenn  $G^3$  und  $G^4$  in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende  $\alpha,\omega$ -Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise einen Ethylendioxygruppe, bilden.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikale sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylradikale. Erfindungsgemäß bevorzugte  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxyradikale sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für ein Halogenatom sind erfindungsgemäß ein F-, ein Cl- oder ein Br-Atom, ein Cl-Atom ist ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (II) sind insbesondere die Aminogruppen,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monoalkylaminogruppen,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Dialkylaminogruppen,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Trialkylammoniumgruppen,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

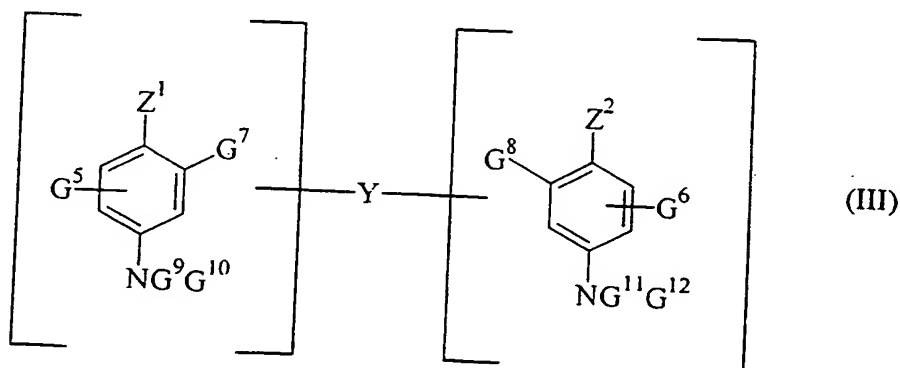
Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (II) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-

phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, 4-N,N-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-2-chloranilin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl,- $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-( $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-( $\beta$ -Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Methoxyethyl)-p-phenylendiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (II) sind p-Phenylendiamin und p-Toluylendiamin.

Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als weitere Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Färbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (III) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:



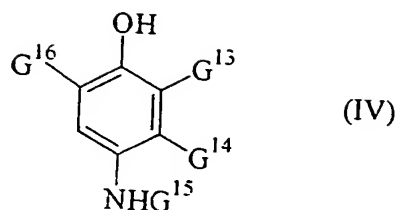
- $Z^1$  und  $Z^2$  stehen unabhängig voneinander für ein Hydroxyl- oder  $\text{NH}_2$ -Radikal, das gegebenenfalls durch ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal, durch ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylradikal und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch ein oder mehrere Hydroxyl- oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxyradikale substituiert sein kann,
- $G^5$  und  $G^6$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Aminoalkylradikal oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
- $G^7$ ,  $G^8$ ,  $G^9$ ,  $G^{10}$ ,  $G^{11}$  und  $G^{12}$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal.

mit der Maßgabe, daß die Verbindungen der Formel (III) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten.

Die in Formel (III) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (III) sind insbesondere N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethyldiamin, N,N'-bis-(4-Aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-bis-(4-Methyl-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-bis-(Ethyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethyldiamin und 1,8-bis-(2,5-Diaminophenoxy)-3,5-dioxaoktan sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als weitere Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (IV)



wobei:

- $G^{13}$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal, ein Hydroxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylaminoradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkoxyradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylradikal oder ein (Di- $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylamino)-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, und
- $G^{14}$  steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal oder ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Cyanoalkylradikal,
- $G^{15}$  steht für Wasserstoff, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein Phenylradikal oder ein Benzylradikal, und
- $G^{16}$  steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

Die in Formel (IV) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (IV) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-Aminophenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-( $\beta$ -hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol und 4-Amino-2-fluorphenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Eine ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (IV) ist p-Aminophenol.

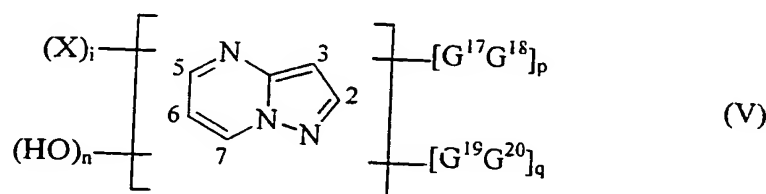
Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4-Methoxyphenyl)amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-( $\beta$ -Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Patentanmeldung WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Offenlegungsschriften WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (V) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomerisches Gleichgewicht besteht:



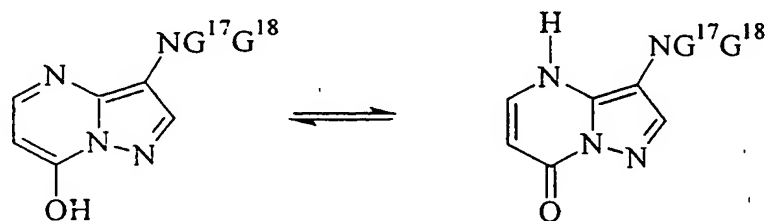
wobei:

- $G^{17}$ ,  $G^{18}$ ,  $G^{19}$  und  $G^{20}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein Aryl-Radikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal ein  $(C_1$ - bis  $C_4)$ -Alkoxy- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal, das gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder Sulfonyl-Radikal geschützt sein kann, ein  $(C_1$ - bis  $C_4)$ -Alkylamino- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -alkylradikal, ein Di- $[(C_1$ - bis  $C_4)$ -alkyl]- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -aminoalkylradikal, wobei die Dialkyl-Radikale gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder ein Di- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -[Hydroxyalkyl]- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -aminoalkylradikal,
  - die X-Radikale stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein Aryl-Radikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal, ein  $(C_1$ - bis  $C_4)$ -Alkylamino- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -alkylradikal, ein Di- $[(C_1$ - bis  $C_4)$ alkyl]-  $(C_1$ - bis  $C_4)$ -aminoalkylradikal, wobei die Dialkyl-Radikale gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder ein Di- $(C_1$ - bis  $C_4$ -hydroxyalkyl)-aminoalkylradikal, ein Aminoradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl- oder Di- $(C_1$ - bis  $C_4$ -hydroxyalkyl)-aminoradikal, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,
  - i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
  - p hat den Wert 0 oder 1,
  - q hat den Wert 0 oder 1 und
  - n hat den Wert 0 oder 1,
- mit der Maßgabe, daß
- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,

- wenn  $p + q$  gleich 2 ist,  $n$  den Wert 0 hat, und die Gruppen  $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$  und  $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$  belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
- wenn  $p + q$  gleich 1 ist,  $n$  den Wert 1 hat, und die Gruppen  $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$  (oder  $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$ ) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (V) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (V) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (V) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-(1,5-a)-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5, N7, N7-Tetramethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomerisches Gleichgewicht vorhanden ist.

Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (V) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel zur Nuancierung eine oder mehrere weitere Kupplerkomponenten enthalten, wie beispielsweise

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,

- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Besonders bevorzugte weitere Kupplerkomponenten sind beispielsweise 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und/oder 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Die Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweck-

mäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2, enthalten sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 13, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 7, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Basic Violet 14, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 52, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Hydroxyethyl-2-nitrotoluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Weitere in den erfindungsgemäßen Färbemitteln enthaltene Farbstoffkomponenten können auch Indole und Indoline, sowie deren physiologisch verträgliche Salze, sein. Bevorzugte



Beispiele sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol. Weiterhin bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Haarfärbemittel weiterhin wenigstens einen Farbstoff vom Typ der reaktiven Carbonylverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen, heteroaromatischen oder ungesättigten Aldehyde oder Ketone, der Dialdehyde oder Diketone oder der Acetale, Halbaminale oder Iminderivate solcher reaktiver Carbonylverbindungen.

Haarfarbstoffe vom Typ der reaktiven Carbonylverbindungen sind seit längerem bekannt. Geeignete Verbindungen vom Typ der aromatischen Aldehyde sind z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften DE 196 30 274 A1 und DE 196 30 275 A1 beschrieben. Geeignete Verbindungen sind z.B. der 2-Hydroxybenzaldehyd, der 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd (Vanillin) und der 4-Hydroxy-3-methoxy-cinnamaldehyd (Coniferylaldehyd).

Geeignete Verbindungen vom Typ der heteroaromatischen Aldehyde sind z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift DE 197 17 280 A1 beschrieben. Besonders gut geeignete Farbstoffe sind z.B. trans- $\beta$ -(2-Furyl)-acrolein, 1-Methylindol-3-aldehyd, 2-(1,3,3-Trimethyl-2-indolinylden)-acetaldehyd oder Antipyrin-4-aldehyd. Spezielle Produkte dieses Typs mit einer Pyridinium-Gruppe sind in der deutschen Patentanmeldung DE 197 45 356.2 beschrieben, z.B. die sehr gut geeigneten 4-Formyl-1-methylpyridinium-benzolsulfonat und 4-Formyl-1-methylchinolinium-methan-sulfonat bzw. -methylsulfat.

Geeignete Farbstoffe vom Typ der ungesättigten Aldehyde sind z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift DE 197 17 224 A1 beschrieben. Für die vorliegende Erfindung eignet sich besonders gut der Glutaconaldehyd in Form seiner Salze, z.B. seines Alkali- oder Tetraäthylammoniumsalzes oder der 2-Chlor-3-hydroxymethylen-1-cyclohexen-1-aldehyd.

Dialdehyde und Diketone und deren Derivate, die sich als Farbstoffe erfindungsgemäß eignen, sind z.B. alicyclische und cyclische 1,2- und 1,3-Dicarbonylverbindungen, wie Isatin, Ninhydrin, Alloxan, Isobarbitursäure, p- und o-Chinone, 1,3-Indandione und deren Derivate. Solche Farbstoffe finden sich z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift DE 43 35 627 A1. Geeignete Verbindungen sind z.B. der Malon-dialdehyd, bevorzugt in Form seines Dimethylacetals, das 2-Nitro-1,3-indandion oder das 2-Acetyl-1,3-cyclohexandion.

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Diketonen gehören auch cyclische Dicarbonylverbindungen wie beispielsweise das Isatin und dessen Derivate, wie sie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 44 09 143 A1 beschrieben sind. Erfindungsgemäß bevorzugt sind beispielsweise Isatin selber, das Isatinsäure-Kaliumsalz, das Isatin-5-Sulfonsäure-Kaliumsalz, das N-Allylisatin, das 1-Piperidinomethylisatin, das 1-Hydroxymethylisatin und das 1-Diethylaminomethylisatin.

Eine weitere geeignete cyclische Dicarbonylverbindung ist z.B. auch die Dehydroascorbinsäure, deren Eignung als Haarfarbstoff aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 197 45 354 bekannt ist. Schließlich eignen sich auch die Acetale, Iminderivate und Halbaminale der genannten reaktiven Carbonylverbindungen. Solche Verbindungen werden durch Reaktion der Carboxylgruppe mit primären Alkoholen oder Aminen und ggf. Wasserabspaltung erhalten.

Ausgehend von den ungesättigten Dialdehyden und Diketonen gelangt man dabei in die Gruppe der Merocyanin- und Azomethin-Farbstoffe. Geeignete Imin-Derivate des Glutacondialdehyds sind z.B. das Mono-N-methylanilin-Derivat des Glutaconaldehyds (5-N-Methylanilinopentadienal) oder das N-(5-Anilino-2,4-pentadien-1-yliden)-aniliniumchlorid. Ein weiterer geeigneter vinyloger Cyaninfarbstoff ist das 7-Dimethylamino-2,4,6-

heptatrienyliden-dimethylammonium-perchlorat. Solche Verbindungen sind als Haarfärbemittel-Komponenten z.B. aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 197 17 223 A1 bekannt.

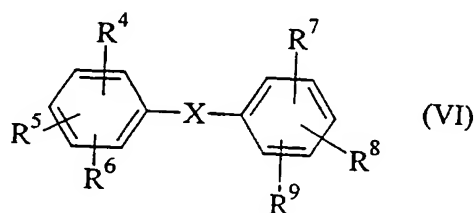
Viele der genannten reaktiven Carbonylverbindungen färben keratinhaltige Fasern unter Ausprägung verschiedenster Farbnuancen besonders intensiv erst in Kombination mit einer oder mehreren farbverstärkenden Verbindungen mit primärer oder sekundärer Amino- oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Aminosäuren und Peptide, der aromatischen Amine, Phenole, Aminophenole und stickstoffhaltigen Heterocyclen.

Dabei werden in vielen Fällen auch tiefere (dunklere) Nuancen erhalten.

Geeignete Aminosäuren sind z.B. die natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren, z.B. Arginin, Histidin, Phenylalanin, Dihydroxyphenylalanin, Ornithin, Lysin. Geeignete Peptide sind vor allem Oligo- und Polypeptide, die eine ausreichende Wasserlöslichkeit in den erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Keratinreduktion aufweisen. Als Beispiele sind z.B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Elastin, Casein, Pflanzenproteinen wie Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen.

Geeignete aromatische Amine und Aminophenole sind N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2-Chlor-, 2,3-, 2,4- und 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3- und 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o- und p-Phenylendiamin, o- und m-Toluyldiamin, 2,5-Diamino-phenol, -toluol und -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxy-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethyloxy)-, 3,4-Methyldiamino- und 3,4-Methyldioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 3,4-Methyldioxy-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl- und 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-

hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoesäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel (VI) dargestellt sind



in der  $R^4$  für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl- oder  $C_{1-4}$ -Alkoxy- $C_{1-4}$ -alkyl substituiert sein kann, steht,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{1-4}$ -Aminoalkyl- oder  $C_{1-4}$ -Alkoxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppe substituiert sein kann, für eine Carbon- oder Sulfonsäuregruppe stehen, und X für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel (VII)



in der Y eine direkte Bindung, eine  $CH_2$ - oder  $CHOH$ -Gruppe bedeutet, Z und Z' unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom, eine  $NR^{10}$ -Gruppe, worin  $R^{10}$  Wasserstoff, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Hydroxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppe bedeutet, die Gruppe  $-O-(CH_2)_p-NH$  oder  $NH-(CH_2)_{p'}-O$ , worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet, wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenyl-

amin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3'.4.4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1.4-phenylendiamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete Phenole sind z.B. das 2-, 3- oder 4-Methoxy-, das 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)- und das 3,4-Methylendioxy-phenol, das Resorcin und das 2-, 4- und 5-Methylresorcin, das 2- und 4-Chlorresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, die 2,4- oder 3,4-Dihydroxybenzoe- oder -phenylelessigsäure, die Gallussäure, die 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure oder das 2,4,5-Trihydroxyacetophenon, das 1-Naphthol, das 1,5-, 2,3- und 2,7-Dihydroxynaphthalin, die 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure oder die 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z.B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino- und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino- und 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxy- und 3,5-Diaminopyrazol, 2-,3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5- und 7-Amino-benzimidazol und -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivate, wie 4-, 5-, 6- und 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Diese Färbesysteme können noch weiter verstärkt werden durch geeignete stickstoffhaltige Heterocyclen wie z.B. Piperidin, Piperidin-2-, -3- oder -4-carbonsäure, Pyridin, 2-, 3- oder 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazin sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe), sowie Kapitel 8, Seiten 264-267: Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch. Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Ein zweiter Gegenstand dieser Erfindung ist die Verwendung der vorgenannten Mittel zum Färben keratinischer Fasern.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel können die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet werden. Solche Träger sind zum Zwecke der Haarfärbung z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ether-carbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO<sup>(-)</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>(-)</sup>-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8-18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,



- C<sub>12-22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8-22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil<sup>®</sup>-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid<sup>®</sup>S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus. Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex<sup>®</sup> vertriebenen Methyl-hydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate sowie die unter dem Warenzeichen Dehyquart<sup>®</sup> vertriebenen Produkte wie Dehyquart<sup>®</sup> AU-46.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel bevorzugt noch einen konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Tensiden, kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten.

Als konditionierende Wirkstoffe bevorzugt sein können kationische Polymere. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat<sup>®</sup> und Polymer JR<sup>®</sup> im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat<sup>®</sup> H 100, Celquat<sup>®</sup> L 200 und Polymer JR<sup>®</sup> 400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Acrylsäure sowie mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat<sup>®</sup> 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)), Merquat<sup>®</sup> 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) und Merquat<sup>®</sup> 280 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylsäure-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat<sup>®</sup> 734 und Gafquat<sup>®</sup> 755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat<sup>®</sup> angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol  
sowie die unter den Bezeichnungen
  - Polyquaternium 2,
  - Polyquaternium 17,
  - Polyquaternium 18 und
  - Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen. Ganz besonders bevorzugt sind Polyquaternium-2, Polyquaternium-10 und Polyquaternium-22.

Als konditionierende Wirkstoffe weiterhin geeignet sind Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning<sup>®</sup> 929 Emulsion

(enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ebenfalls einsetzbar als konditionierende Wirkstoffe sind Paraffinöle, synthetisch hergestellte oligomere Alkene sowie pflanzliche Öle wie Jojobaöl, Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl.

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kepheline.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,

- Parfümole, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine.
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin.
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester.
- Fettsäurealkanolamide.
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate.
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 12, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und

Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1.3-propan diol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von  $\omega$ -Aminosäuren wie  $\omega$ -Aminocaprinsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel.

So können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 12, insbesondere von 7,5 bis 10, aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Unabhängig davon, welches der oben genannten Vorgehen im Rahmen des erfindungsge-  
mäßigen Verfahrens gewählt wird, kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und  
gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche  
Metallionen sind beispielsweise  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  
 $\text{Al}^{3+}$ . Besonders geeignet sind dabei  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ . Die Metallionen können prinzi-  
piell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden.  
Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Ver-  
wendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als  
auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der oben  
beschriebenen Mittel zum Färben keratinischer Fasern.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

### Beispiele

Alle Mengenangaben in den Beispielen sind Gewichtsteile.

#### 1. Herstellung der Färbecreme

##### Teilmischung A

Hydrenol <sup>1</sup> D <sup>1</sup>	
Lorol <sup>2</sup> techn. <sup>2</sup>	8,50g
Eumulgin <sup>3</sup> B2 <sup>3</sup>	2,00g
Texapon <sup>4</sup> NSO <sup>4</sup>	0,75g
Dehyton <sup>5</sup> K <sup>5</sup>	20,00g
	12,50g
Wasser	30,00g

- <sup>1</sup> C<sub>16-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (HENKEL)
- <sup>2</sup> C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (HENKEL)
- <sup>3</sup> Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (HENKEL)
- <sup>4</sup> Laurylethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)
- <sup>5</sup> N,N-Dimethyl-N-(C<sub>8-18</sub>-kokosamidopropyl)ammoniumacetobetain (ca. 30% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (HENKEL)

Die Substanzen Hydrenol D, Lorol und Eumulgin B2 wurden bei 80°C aufgeschmolzen, mit dem 80°C heißem Wasser, enthaltend Texapon NSO und Dehyton K, vermischt und unter starkem Rühren emulgiert. Danach wurde die Emulsion unter schwachem Rühren abgekühlt.

##### Teilmischung B

Natriumsulfit	1,00g
Ammoniumsulfat	1,00g
Farbstoffvorprodukte	jeweils 2,5mmol



Ammoniak (25%ige Lösung)

ad pH=10,0

Wasser

10,00g

Die Farbstoffvorprodukte wurden in dem 50°C heißem Wasser unter Zugabe von Natriumsulfit, Ammoniumsulfat und Ammoniak gelöst.

Die Farbstoffvorproduktlösung (Teilmischung B) wurde zur Emulsion (Teilmischung A) gegeben, mit Ammoniak auf pH=10 eingestellt und mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt. Es wurde bis zum Erreichen der Raumtemperatur weitergerührt.

## 2. Färbung der keratinischen Fasern

Die so erhaltene Färbecreme wurde im Verhältnis 2:1 mit einer 3%-igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung vermischt und auf 5cm lange Strähnen standardisierten, zu 80% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaares (Kerling) aufgetragen. Nach 30min Einwirkzeit bei 32°C wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

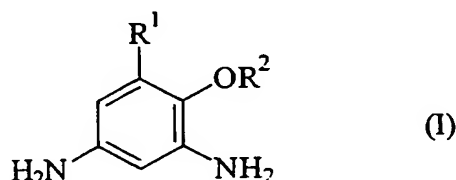
Die Ergebnisse der Färbeversuche wurden anhand des Taschenlexikons für Farben (A. Kornerup, J.H. Wanscher, Muster-Schmidt Verlag, 1961) beurteilt und sind der Tabelle I zu entnehmen. Es wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- K1: 1-Methyl-2-methoxy-3,5-diaminobenzol
- E1: p-Toluylendiamin-sulfat
- E2: 4-Amino-3-methylphenol
- E3: Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan-chlorid
- E4: p-Phenylendiamin
- E5: 4-Amino-2-aminomethylphenol
- E6: 1,3-Bis-(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol-chlorid
- E7: 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
- E8: N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan-chlorid
- E9: N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
- E10: o-Aminophenol
- E11: 4,5-Diamino-1-(β-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat

Kuppler gemäß Formel (I)	Entwickler- komponente	Zweite Entwickler- komponente	Färbung
K1	E1	E2	Terra di Siena 7D8
K1	E1	E3	Tomatenrot 8C8
K1	E4	E5	Ziegelrot 7C7
K1	E4	E3	Orangerot 8B7
K1	E4	E6	Cuba 9E8
K1	E7	E2	Ziegelrot 7C7
K1	E7	E6	Ziegelrot 7C7
K1	E7	E3	Ziegelrot 7C7
K1	E7	E8	Cuba 9E8
K1	E9	E2	Korallenrot 9B7
K1	E9	E3	Krebsrot 9B8
K1	E9	E1	Pomjejanischrot 9C7
K1	E10	E9	Mattrot 9C4
K1	E10	E6	Graurubin 12D3
K1	E11	E9	Dunkelviolett 15F8
K1	E11	E7	Dunkelpurpur 14F7
K1	E11	E1	Dunkelpurpur 14F7
K1	E11	E10	Dunkelpurpur 14F7

### Patentansprüche

1. Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem zum Färben geeigneten Medium
  - (a) als Kupplerkomponente mindestens ein m-Phenylendiamin-Derivat der Formel (I)



worin  $R^1$  steht für einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylrest und  $R^2$  steht für einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylrest oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe(n) oder durch ein oder mehrere Halogenatom(e) substituiert sein kann, oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze, und

- (b) mindestens eine Entwicklerkomponente, ausgewählt aus 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol, 2-Chlor-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,3-Bis-(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol und o-Aminophenol,

enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) 1-Methyl-2-methoxy-3,5-diaminobenzol oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze ist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerkomponente (b) ausgewählt ist aus 4-Amino-3-methylphenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,3-

Bis-(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol und o-Aminophenol.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerkomponente (b) ausgewählt ist aus Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,3-Bis-(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol und 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine weitere Entwicklerkomponente enthält.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Entwicklerkomponente ausgewählt ist aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin und deren physiologisch verträglichen Salzen.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß es p-Aminophenol oder ein physiologisch verträgliches Salz von p-Aminophenol als weitere Entwicklerkomponente enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine weitere Kupplerkomponente enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Kupplerkomponente ausgewählt ist aus 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxy-5-chlorpyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin einen direktziehenden Farbstoff enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert zwischen 7,5 und 10 liegt.

12. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Färben keratinischer Fasern.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Juni 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/41716 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12096

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. Dezember 2000 (01.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 59 318.3 9. Dezember 1999 (09.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David

[GB/DE]; Am Eichelkamp 223, 40723 Hilden (DE).  
HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113,  
40595 Düsseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE];  
Wuppertalstrasse 84b, 51381 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,  
HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, VN.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

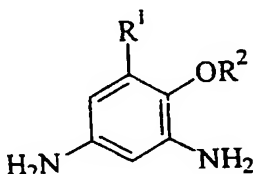
— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 4. April 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COLOURING COMBINATION BASED ON A M-PHENYLENEDIAMINE DERIVATIVE

(54) Bezeichnung: FARBSTOFFKOMBINATION AUF BASIS EINES M-PHENYLENDIAMIN-DERIVATS



(I)

(57) Abstract: The invention relates to oxidative colouring agents for  
colouring keratin fibres, in particular human hair, which contain, in a  
medium suitable for colouring, (a) at least one m-phenylenediamine  
derivative of formula (I) as coupling component, where R<sup>1</sup> = a branched  
or unbranched C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub>-alkyl group and R<sup>2</sup> = a branched or unbranched  
C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub> alkyl group or a phenyl group, optionally substituted by one or  
several C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkyl group(s) or, by one or several halogen atom(s), or a

physiologically acceptable salt thereof; (b) at least one developing component selected from 4-amino-2-((diethylamino)methyl)phenol, 2-chloro-4-aminophenol, 2,6-dichloro-4-aminophenol, 4-amino-3-methylphenol, 1-(2'-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzene, 1,10-bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecane, bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methane, 2-aminomethyl-4-aminophenol, N,N'-bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptane, 1,3-bis-(N-(2-hydroxyethyl)-N-(4-aminophenylamino))-2-propanol, N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamine, 4,5-diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazole and o-aminophenol. According to the invention, the disclosed agents are characterised by the excellent colouring properties thereof.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, die in einem zum Färben geeigneten Medium (a) als Kupplerkomponente mindestens ein m-Phenylenediamin-Derivat der Formel (I), worin R<sup>1</sup> steht für einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylrest und R<sup>2</sup> steht für einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylrest oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe(n) oder durch ein oder mehrere Halogenatom(e) substituiert sein kann, oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze, und (b) mindestens eine Entwicklerkomponente, ausgewählt aus 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol, 2-Chlor-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,3-Bis-(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol und o-Aminophenol enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich insbesondere durch ihre hervorragenden färberischen Eigenschaften aus.

WO 01/41716 A3

# INT **NATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

PCT/EP 00/12096

## **A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER** IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## **B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## **C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	FR 2 779 950 A (OREAL) 24 December 1999 (1999-12-24) claim 1 page 6, line 22 - line 25 page 1, line 28 -page 2, line 23 ---	1-12
P,X	FR 2 779 949 A (OREAL) 24 December 1999 (1999-12-24) claim 1 page 6, line 19 - line 21 page 1, line 26 -page 2, line 21 --- -/--	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 July 2001

Date of mailing of the international search report

11/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Simon, F



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/12096

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
X	FR 2 684 296 A (OREAL) 4 June 1993 (1993-06-04) claim 1 page 4, line 3 page 6, line 10 - line 23 page 6, line 25 page 1, line 22 - line 28 page 2, line 21 - line 22 ---	1-12
A	DE 26 28 999 A (HENKEL & CIE GMBH) 5 January 1978 (1978-01-05) cited in the application claims 1-3 ---	1-12
A	EP 0 252 351 A (WELLA AG) 13 January 1988 (1988-01-13) claim 1 ---	1-12
A	FR 2 362 116 A (OREAL) 17 March 1978 (1978-03-17) claim 1 -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2779950 A	24-12-1999	AU 4044299 A	10-01-2000
		BR 9907043 A	03-10-2000
		CN 1275069 T	29-11-2000
		EP 1030646 A	30-08-2000
		WO 9966892 A	29-12-1999
		HU 0003706 A	28-04-2001
		PL 338697 A	20-11-2000
FR 2779949 A	24-12-1999	AU 4044199 A	10-01-2000
		BR 9907042 A	03-10-2000
		CN 1275072 T	29-11-2000
		EP 1030645 A	30-08-2000
		WO 9966891 A	29-12-1999
		HU 0003188 A	28-02-2001
		PL 338696 A	20-11-2000
FR 2684296 A	04-06-1993	AT 179324 T	15-05-1999
		CA 2124929 A	10-06-1993
		DE 69229061 D	02-06-1999
		DE 69229061 T	19-08-1999
		EP 0663814 A	26-07-1995
		ES 2130249 T	01-07-1999
		WO 9310744 A	10-06-1993
		JP 7503945 T	27-04-1995
		US 6024769 A	15-02-2000
		ZA 9209343 A	02-06-1994
DE 2628999 A	05-01-1978	AT 348135 B	25-01-1979
		AT 452577 A	15-06-1978
		BE 856145 A	27-12-1977
		CH 632925 A	15-11-1982
		DK 250777 A,C	29-12-1977
		FR 2356413 A	27-01-1978
		GB 1581579 A	17-12-1980
		IT 1080777 B	16-05-1985
		JP 1387126 C	14-07-1987
		JP 53003427 A	13-01-1978
		JP 61054768 B	25-11-1986
		NL 7706257 A	30-12-1977
		SE 422410 B	08-03-1982
		SE 7706635 A	29-12-1977
		US 4171203 A	16-10-1979
EP 0252351 A	13-01-1988	DE 3622784 A	21-01-1988
		AT 56427 T	15-09-1990
		AU 589795 B	19-10-1989
		AU 7693587 A	29-01-1988
		BR 8707408 A	01-11-1988
		CA 1280444 A	19-02-1991
		DE 3764885 D	18-10-1990
		DK 114088 A	03-03-1988
		WO 8800042 A	14-01-1988
		ES 2002254 T	01-03-1997
		FI 880494 A	03-02-1988
		GR 88300065 T	18-10-1988
		GR 3002526 T	25-01-1993
		NO 880995 A,B,	04-03-1988
		NZ 220835 A	26-07-1990

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0252351 A		RU 2027429 C US 4854935 A	27-01-1995 08-08-1989
FR 2362116 A	17-03-1978	AR 224226 A AT 363604 B AT 599777 A AU 513809 B AU 2759577 A BE 857669 A BR 7705562 A CA 1115727 A CH 625701 A DE 2737138 A DE 2760164 C DK 370577 A, B, ES 461762 A GB 1591662 A GB 1591663 A IT 1086541 B JP 1287069 C JP 57164157 A JP 60010059 B JP 1199431 C JP 53034734 A JP 58031326 B MX 150025 A NL 7709153 A, B, PT 66932 A, B SE 444641 B SE 7709351 A US 4259261 A US 4329504 A US 4125367 A	13-11-1981 25-08-1981 15-01-1981 08-01-1981 01-03-1979 10-02-1978 23-05-1978 05-01-1982 15-10-1981 23-02-1978 04-12-1986 21-02-1978 01-05-1978 24-06-1981 24-06-1981 28-05-1985 31-10-1985 08-10-1982 14-03-1985 05-04-1984 31-03-1978 05-07-1983 05-03-1984 22-02-1978 01-09-1977 28-04-1986 21-02-1978 31-03-1981 11-05-1982 14-11-1978

# INTERNATIONAL 3 RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12096

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61K7/13

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Rechercheierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	FR 2 779 950 A (OREAL) 24. Dezember 1999 (1999-12-24) Anspruch 1 Seite 6, Zeile 22 - Zeile 25 Seite 1, Zeile 28 - Seite 2, Zeile 23 ---	1-12
P, X	FR 2 779 949 A (OREAL) 24. Dezember 1999 (1999-12-24) Anspruch 1 Seite 6, Zeile 19 - Zeile 21 Seite 1, Zeile 26 - Seite 2, Zeile 21 ---	1-12

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von abgegriffenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den aktuellen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das veröffentlicht wurde, nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die gegenüber einem Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, weil durch sie das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchierten genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/07/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Simon, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 684 296 A (OREAL) 4. Juni 1993 (1993-06-04) Anspruch 1 Seite 4, Zeile 3 Seite 6, Zeile 10 - Zeile 23 Seite 6, Zeile 25 Seite 1, Zeile 22 - Zeile 28 Seite 2, Zeile 21 - Zeile 22 ----	1-12
A	DE 26 28 999 A (HENKEL & CIE GMBH) 5. Januar 1978 (1978-01-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3 ----	1-12
A	EP 0 252 351 A (WELLA AG) 13. Januar 1988 (1988-01-13) Anspruch 1 ----	1-12
A	FR 2 362 116 A (OREAL) 17. März 1978 (1978-03-17) Anspruch 1 -----	1-12

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12096

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2779950 A	24-12-1999	AU 4044299 A	10-01-2000
		BR 9907043 A	03-10-2000
		CN 1275069 T	29-11-2000
		EP 1030646 A	30-08-2000
		WO 9966892 A	29-12-1999
		HU 0003706 A	28-04-2001
		PL 338697 A	20-11-2000
FR 2779949 A	24-12-1999	AU 4044199 A	10-01-2000
		BR 9907042 A	03-10-2000
		CN 1275072 T	29-11-2000
		EP 1030645 A	30-08-2000
		WO 9966891 A	29-12-1999
		HU 0003188 A	28-02-2001
		PL 338696 A	20-11-2000
FR 2684296 A	04-06-1993	AT 179324 T	15-05-1999
		CA 2124929 A	10-06-1993
		DE 69229061 D	02-06-1999
		DE 69229061 T	19-08-1999
		EP 0663814 A	26-07-1995
		ES 2130249 T	01-07-1999
		WO 9310744 A	10-06-1993
		JP 7503945 T	27-04-1995
		US 6024769 A	15-02-2000
		ZA 9209343 A	02-06-1994
DE 2628999 A	05-01-1978	AT 348135 B	25-01-1979
		AT 452577 A	15-06-1978
		BE 856145 A	27-12-1977
		CH 632925 A	15-11-1982
		DK 250777 A,C	29-12-1977
		FR 2356413 A	27-01-1978
		GB 1581579 A	17-12-1980
		IT 1080777 B	16-05-1985
		JP 1387126 C	14-07-1987
		JP 53003427 A	13-01-1978
		JP 61054768 B	25-11-1986
		NL 7706257 A	30-12-1977
		SE 422410 B	08-03-1982
		SE 7706635 A	29-12-1977
		US 4171203 A	16-10-1979
EP 0252351 A	13-01-1988	DE 3622784 A	21-01-1988
		AT 56427 T	15-09-1990
		AU 589795 B	19-10-1989
		AU 7693587 A	29-01-1988
		BR 8707408 A	01-11-1988
		CA 1280444 A	19-02-1991
		DE 3764885 D	18-10-1990
		DK 114088 A	03-03-1988
		WO 8800042 A	14-01-1988
		ES 2002254 T	01-03-1997
		FI 880494 A	03-02-1988
		GR 88300065 T	18-10-1988
		GR 3002526 T	25-01-1993
		NO 880995 A,B,	04-03-1988
		NZ 220835 A	26-07-1990

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12096

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0252351 A		RU 2027429 C US 4854935 A	27-01-1995 08-08-1989
FR 2362116 A	17-03-1978	AR 224226 A AT 363604 B AT 599777 A AU 513809 B AU 2759577 A BE 857669 A BR 7705562 A CA 1115727 A CH 625701 A DE 2737138 A DE 2760164 C DK 370577 A, B, ES 461762 A GB 1591662 A GB 1591663 A IT 1086541 B JP 1287069 C JP 57164157 A JP 60010059 B JP 1199431 C JP 53034734 A JP 58031326 B MX 150025 A NL 7709153 A, B, PT 66932 A, B SE 444641 B SE 7709351 A US 4259261 A US 4329504 A US 4125367 A	13-11-1981 25-08-1981 15-01-1981 08-01-1981 01-03-1979 10-02-1978 23-05-1978 05-01-1982 15-10-1981 23-02-1978 04-12-1986 21-02-1978 01-05-1978 24-06-1981 24-06-1981 28-05-1985 31-10-1985 08-10-1982 14-03-1985 05-04-1984 31-03-1978 05-07-1983 05-03-1984 22-02-1978 01-09-1977 28-04-1986 21-02-1978 31-03-1981 11-05-1982 14-11-1978

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**